

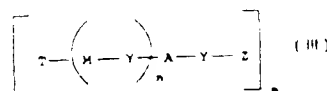
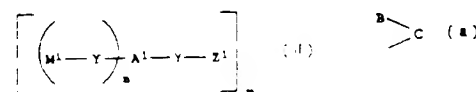
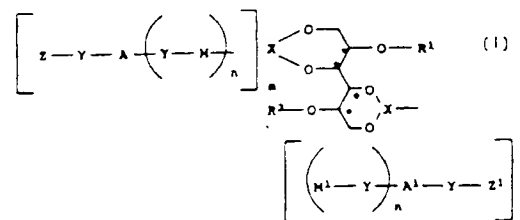
(51) Internationale Patentklassifikation ⁹ : C07D 319/06, C09K 19/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49694
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03044		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 1997 (12.06.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 25 441.8 25. Juni 1996 (25.06.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VILL, Volkmar [DE/DE]; Schopstrasse 2, D-20255 Hamburg (DE); SCHIMMEL, Ulrike [DE/DE]; Thiecking Reibe 8, D-20539 Hamburg (DE); SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: CHIRAL DOPING AGENTS FOR LIQUID CRYSTALLINE MEDIA

(54) Bezeichnung: CHIRALE DOTIERSTOFFE FÜR FLÜSSIGKRISTALLINE MEDIEN

(57) Abstract

The invention relates to compounds of general formula (I) in which the radicals: X is mutually independently boron, CH₂ or (a), B is hydrogen, C₁ to C₈ alkyl, phenyl, biphenyl or a radical of formula (II); A and A¹ are spacers; n is 0, 1, 2 or 3; m is 1 or zero for X = CH₂; M and M¹ are possibly fluorine-, chlorine-, bromine-, cyano-, hydroxy- or nitro-substituted single or multi-nuclear aliphatic, aromatic, heteroaliphatic or heteroaromatic ring systems, the radicals Y are mutually independently a direct bond O, S, COO, OCO, OCOO, CON(R) or N(R)CO; Z and Z¹ are polymerisable groups or hydrogen; R is hydrogen or C₁ to C₄ alkyl and R¹ and R² are hydrogen; possibly O, COO, OCO, OCOO or N(R)-interrupted C₁ to C₃₀ alkyl, C₂ to C₃₀ alkenyl, C₁ to C₃₀ alkanoyl or C₁ to C₃₀ alkenoyl or a radical of formula (III) where T is a direct compound, CO, CH₂, CH=CH-CO, CH₂CH₂CO or SO₂ and A, M, Y, Z, n and m have the meanings given. The compounds of the invention are suitable as e.g. chiral doping agents for electro-optical display components or for nematic or cholesteric liquid crystals for the generation of coloured reflecting coatings or the production of liquid crystalline cholesterically ordered pigments.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Reste X unabhängig voneinander Bor, CH₂ oder (a), B Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, Phenyl, Biphenyl oder ein Rest der Formel (II), A und A¹ Spacer, n 0, 1, 2 oder 3, m = 1 oder für X = CH₂ Null, M und M¹ gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte ein- oder mehrkernige aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme, die Reste Y unabhängig voneinander eine direkte Bindung O, S, COO, OCO, OCOO, CON(R) oder N(R)CO, Z und Z¹ polymerisierbare Gruppen oder Wasserstoff, R Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl und R¹ und R₂ Wasserstoff; gegebenenfalls O, COO, OCO, OCOO oder N(R)-unterbrochenes C₁ bis C₃₀-Alkyl, C₂ bis C₃₀-Alkenyl, C₁ bis C₃₀-Alkanoyl oder C₁ bis C₃₀-Alkenoyl oder ein Rest der Formel (III) wobei T eine direkte Verbindung, CO, CH₂, CH=CH-CO, CH₂CH₂CO oder SO₂ und A, M, Y, Z, n und m die angegebenen Bedeutungen haben. Die Verbindungen der Erfindung eignen sich z.B. als chirale Dotierstoffe für elektrooptische Anzeigeelemente oder für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farblich reflektierender Schichten oder zur Herstellung von Flüssigkristall-cholesterisch geordneten Pigmenten.

The invention relates to compounds of general formula (I), in which the radicals: X is mutually independently boron, CH₂ or (a), B is hydrogen, C₁ to C₈ alkyl, phenyl, biphenyl or a radical of formula (II); A and A¹ are spacers; n is 0, 1, 2 or 3; m = 1 or zero for X = CH₂; M and M¹ are possibly fluorine-, chlorine-, bromine-, cyano-, hydroxy- or nitro-substituted single or multi-nuclear aliphatic, aromatic, heteroaliphatic or heteroaromatic ring systems, the radicals Y are mutually independently a direct bond O, S, COO, OCO, OCOO, CON(R) or N(R)CO; Z and Z¹ are polymerisable groups or hydrogen; R is hydrogen or C₁ to C₄ alkyl and R¹ and R² are hydrogen; possibly O, COO, OCO, OCOO or N(R)-interrupted C₁ to C₃₀ alkyl, C₂ to C₃₀ alkenyl, C₁ to C₃₀ alkanoyl or C₁ to C₃₀ alkenoyl or a radical of formula (III) where T is a direct compound, CO, CH₂, CH=CH-CO, CH₂CH₂CO or SO₂ and A, M, Y, Z, n and m have the meanings given. The compounds of the invention are suitable as e.g. chiral doping agents for electro-optical display components or for nematic or cholesteric liquid crystals for the generation of coloured reflecting coatings or the production of liquid crystalline cholesterically ordered pigments.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Türkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik				

DK	Dänemark	UK	Sri Lanka	SE	Schweden
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur

Chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Medien

Beschreibung

5

Wie für formanisotrope Moleküle bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P. A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch-flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallellagerung der Moleküllängsachsen existiert. 10 Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann im flüssigkristallinen Molekül selbst enthalten sein oder aber als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden. Durch Dotierung erzeugte Phasen werden als induziert cholesterische Phasen bezeichnet. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys. 52 (1970) 631; 25 H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, J. Chem. Phys. 51 (1969) 3213; H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforschg. 28a (1973) 799). Später wurde die Induzierung cholesterischer Phasen auch durch Zusatz anderer chiraler Substanzen möglich, die selbst nicht flüssigkristallin sind (H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss. 58 (1971) 599; H. Finkelmann, H. Stegemeyer, 30 Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78 (1974) 869).

Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Circular dichroismus, der durch Selektivreflexion von circularpolarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die 35 je nach Blickwinkel zu beobachtenden unterschiedlichen Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helicalen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv-reflektierten Lichts einer cholesteri-

45 bieten sich eine praktische Anwendung. Bekanntlich Moleküle, die So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester nach Orientierung in der cholesterischen Phase und

Photovernetzung ein stabiles, farbiges Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente aber nicht verändert werden kann (G. Galli, M. Laus, A. Angeloni, Makromol. Chem. 187 (1986) 289). Ferner kann durch Zumischen von nichtver-

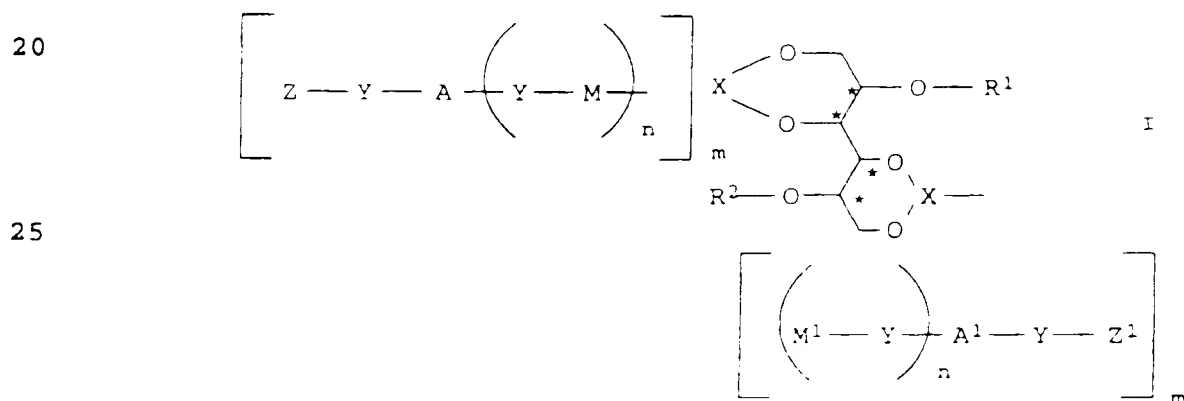
5 netzbaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern nach Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden (I. Heynderickx, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203 (1991) 113), das jedoch noch flüchtige Bestandteile enthält, die für eine Anwendung prohibitiv sind. Aus der Patentanmeldung

10 P 43 42 280.2 sind schon chirale Verbindungen mit Zuckerresten bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Synthese neuer chiraler Verbindungen, die ein hohes Verdrillungsvermögen aufwei-

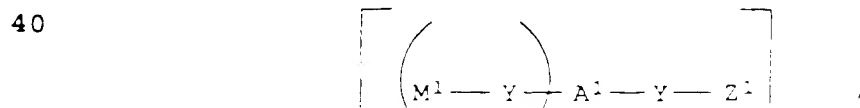
15 sen und die das Spektrum der verwendbaren Verbindungen erweitern.

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel



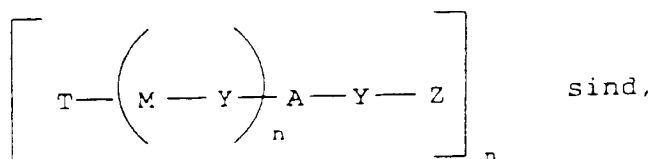
in der die Reste

- 35 X unabhängig voneinander Bor, CH₂ oder $\begin{array}{c} B \\ \diagdown \diagup \\ C \end{array}$
- B Wasserstoff, C₁-bis C₈-Alkyl, Phenyl, Biphenyl oder ein Rest der Formel



- n 0, 1, 2 oder 3,
- A und A¹ Spacer
- 5 m = 1 oder für X = CH₂ Null,
- M und M¹ gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte ein- oder mehrkernige aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme, die Reste
- 10 Y unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, COO, OCO, OCOO, CON(R) oder N(R)CO,
- 15 Z und Z¹ polymerisierbare Gruppen oder Wasserstoff,
- R Wasserstoff oder C₁-bis C₄-Alkyl und
- R¹ und R² Wasserstoff, gegebenenfalls durch O, COO, OCO, OCOO oder N(R) unterbrochenes C₁-bis C₃₀-Alkyl, C₂-bis C₃₀-Alkenyl, C₁-bis C₃₀-Alkanoyl oder C₃-bis C₃₀-Alkenoyl oder ein Rest der Formel
- 20

25



30 wobei T eine direkte Bindung, CO, CH₂, CH=CH-CO, CH₂CH₂CO oder SO₂ ist und

A, M, Y, Z, n und m die angegebene Bedeutung haben.

35 Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen mit:

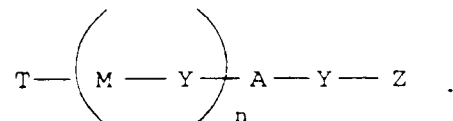
X CH oder C-(C₁-bis-C₈-Alkyl),

n 1 oder 2,

40

M und M¹ einem aliphatischen oder aromatischen ein- oder mehrkernigem Ringsystem,

R^1 und R^2 C_1 -bis C_{12} -Alkyl oder -Alkanoyl, C_2 -bis C_{12} -Alkenyl oder C_3 -bis- C_{12} -Alkenoyl, wobei die Reste noch durch O, COO, OCO oder OCOO unterbrochen sein können, oder ein Rest der Formel

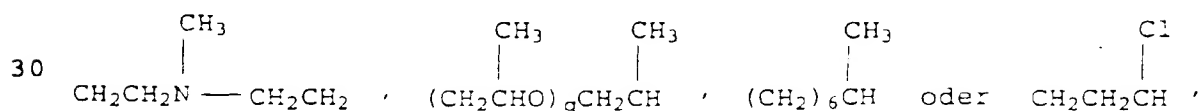
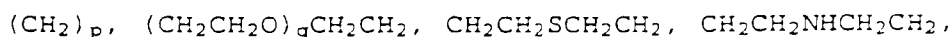


10

Die Reste Y sind vorzugsweise eine direkte Bindung, O, COO, OCO oder OCOO.

15 Als Spacer A können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden; üblicherweise sind die Spacer über Carbonat-, Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit M, M^1 , Z oder Z^1 verknüpft, d.h. die Reste Y entsprechen vorzugsweise einer direkten Bindung, O, COO, OCO oder OCOO. Die Spacer enthalten in
20 der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH_3 unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

25 Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

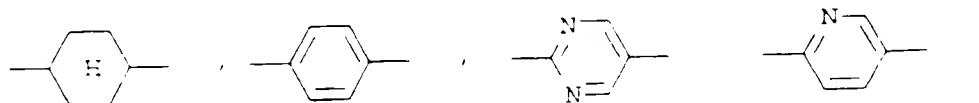


wobei

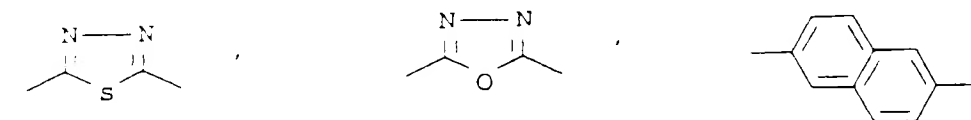
35 q 1 bis 3 und
p 1 bis 12 sind.

Die Reste M sind in der Regel nicht aromatisch oder aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor,
40 Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z.B. folgenden Grundstrukturen entsprechen:

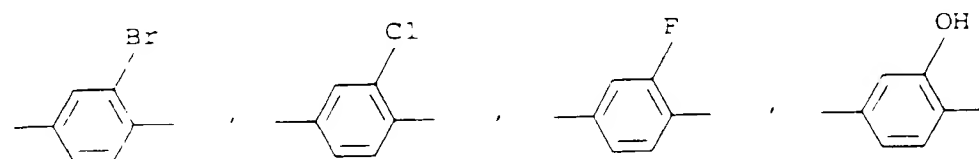
5



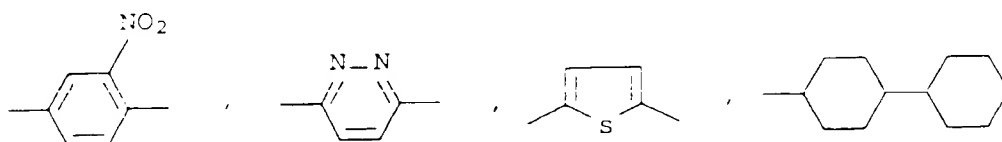
10



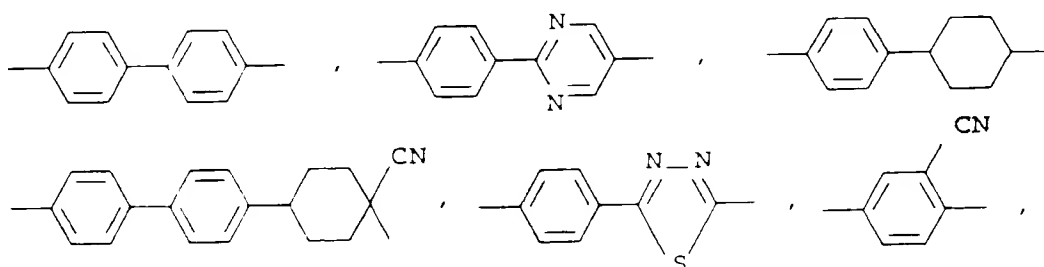
15



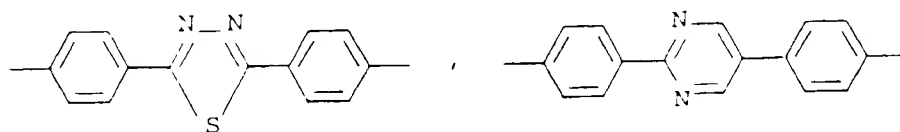
20



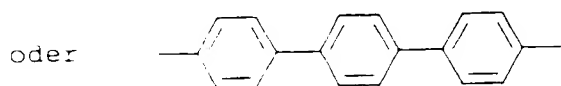
25



30

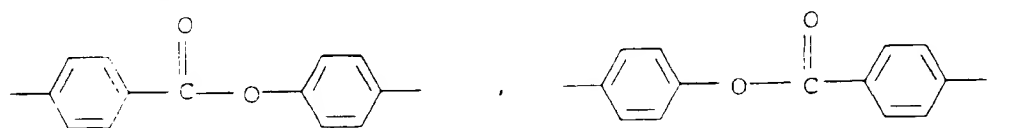


35

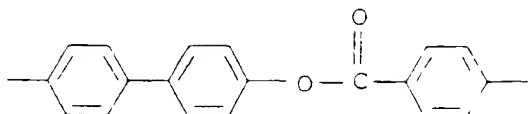


Besonders bevorzugt sind als Gruppen $(M-Y)_n$ oder $(M^1-Y)_n$ z.B.:

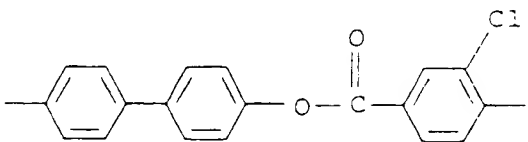
40



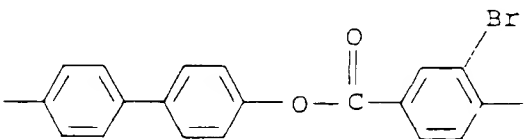
5



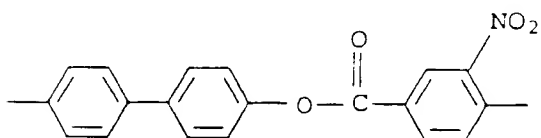
10



15



20



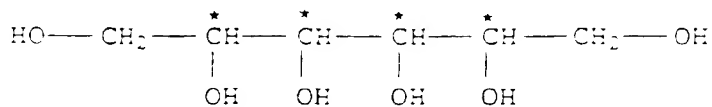
oder

25 Die erfindungsgemäßen Einheiten $Z-Y-A-(Y-M)_n$ - oder $Z^1-Y-A-(Y-M^1)_n$ -, in denen Z, Z^1 , Y, A, A^1 , M und M^1 die oben angegebene Bedeutung haben, sind durch allgemein bekannte Syntheseverfahren, wie sie beispielsweise in der DE-A 39 17 196 beschrieben sind, zugänglich.

30

Die chiralen Molekülteile entstammen Hexosen, die käuflich erworben werden können und somit verfügbar sind. Die als Ausgangsmaterial verwendeten optisch aktiven Hexaalkohole weisen die folgende Grundstruktur auf:

35



40

Diese Hexaalkohole sind die hydrierte Form der z.B. als Ausgangs-

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in mehreren Schritten.

5 Zuerst wird, ausgehend von der Hexose durch Acetalisierung oder Ketalisierung mit Aldehyden bzw. Ketonen das gewünschte Bisacetal oder Bisketal hergestellt. In einem weiteren Reaktionsschritt werden dann die am Zuckerderivat verbliebenen OH-Gruppen z.B. mit entsprechenden Säuren verestert oder mit Halogenverbindungen verethert.

10

Die Veresterung erfolgt nach der allgemein bekannten DCC- (Dicyclohexylcarbodiimid) Methode. Hierzu werden 0,01 mol des Zuckeracetals oder Zuckerketals sowie 0,022 mol der Carbonsäure in 100 ml Methylenchlorid gelöst oder suspendiert. Zu dieser Lösung oder Suspension werden bei 0°C 0,025 mol Dicyclohexylcarbodiimid sowie 0,0025 mol Dimethylaminopyridin (gelöst in CH₂Cl₂) gegeben. Die Reaktionsmischung rührt über Nacht. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Wasser gefällt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

20

Verfahren zur Herstellung entsprechende Derivate sind z.B. in J.W. Goodby, J.Mater.Chem. 1 (1991)307; Organikum, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990, S.397; R.J. Ferrier, L.R. Hatton, Carbohydr.Res.5(1967)132; T.B. Grindley, V.Gulasekhran Carbohydr. Res.74(1979)7; H.B. Sinclair, Carbohydr.Res.12(1970)150; U. Peters W. Bankova, P. Welzel, Tetrahedron 43(1987)3803; F.E. Ziegler, G.D. Burger, Synth. Commun. 9(1979)539; B. Neises, W. Steglich, Angew. Chem. Intl. Ed 17(1978)522; E.H. Vickery, L.F. Pahler, E.J. Eisenbraun, J.Org. Chem 44(1979)4444; O.Mitsunobu, Synthesis(1981)1 und A. Hartwig, Dissertation, Universität Hamburg, 1994, beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in elektro-optischen Anzeigeelementen, als chiraler Dotierstoff für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten oder zur Herstellung von flüssigkristallin cholesterisch geordneten Pigmenten.

Beispiel 1

40

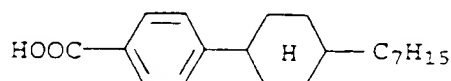
Herstellung von 1,3;4,6-Bis-O-(4-methoxybenzyliden)-mannitol

1,3;4,6-Bis-O-(4-methoxybenzyliden)-mannitol

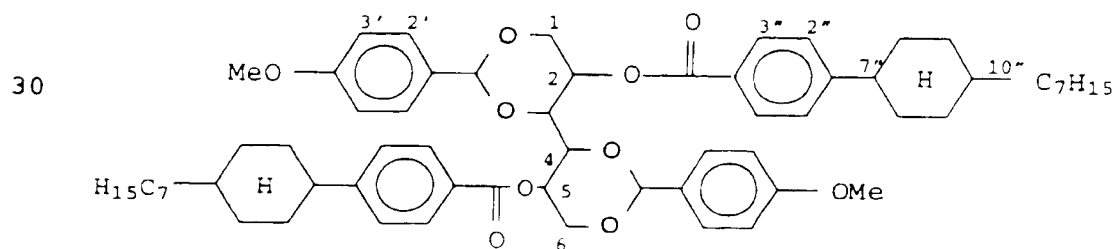
Die 4-Methoxybenzaldehyd wird tropfenweise hinzugefügt, wobei sich die Mischung erwärmt. Nach 24 Stunden wird die Lösung in 3 l Eiswasser gegossen. Dabei

scheidet sich ein Öl ab, das langsam fest wird. Der Feststoff wird abfiltriert und mit 200 ml Hexan gewaschen, dann mit 4-6 l Wasser bedeckt und zum Sieden erhitzt. Mit Natriumcarbonat wird der pH auf etwa 7-8 eingestellt. Beim Sieden der Lösung bleibt ein unlöslicher Rückstand zurück, der abfiltriert wird (wahrscheinlich Tri-O-(4-methoxybenzyliden)mannitol). Beim Abkühlen scheiden sich aus dem Filtrat Kristalle ab, durch Filtration erhält man 4,96 g 1,3; 4,6-Bis-O-(4-methoxybenzyliden)-mannitol.

10 4,81 g (0,01 Mol) des so erhaltenen Mannitols sowie 6,64 g (0,022 Mol) der Verbindung der Formel



werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und dann bei 0°C mit 5,5 g (0,025 Mol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0,31 g (0,025 Mol) 4-Dimethylaminopyridin versetzt. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Mischung in 500 ml Wasser gegossen und der ausfallende Niederschlag abgesaugt. nach dem Chromatographieren über Silicagel (Kieselgel 60; Laufmittel Toluol/Essigester 1:1) erhält man 5 g des 2,5-Bis-(4-(4'-heptylcyclohexyl)phenyl-carbonyl)-1,3;4,6-bis-O-(4-methoxybenzyliden)-D-mannitols der Formel



Ausbeute: 49 %

Phasenverhalten: K 202 (S 155) I

40

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,98 (d, 4H, H₂'', J = 8,14 Hz); 7,43 (d, 4H, H₂', J = 8,65 Hz); 7,32 (d, 4H, H₃', J = 8,14 Hz); 6,87

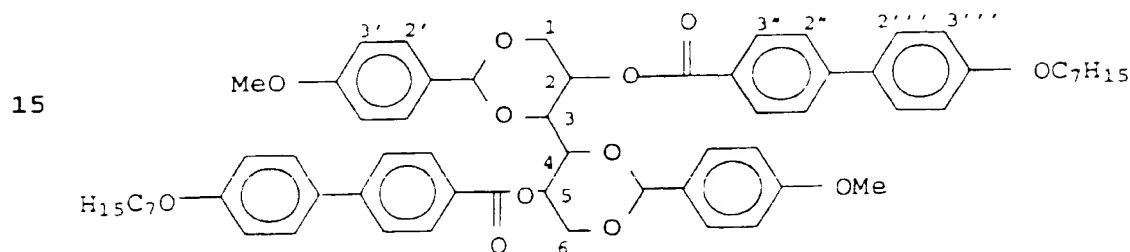
4,12 (t, 2H, H_{ax1}, H_{ax2}, J = 10,12 Hz); 2,56 (dd = t, 2H, H₇'',

$J = 12,2 \text{ Hz}$); 1,91 (d, 8H, $H_{8''eq}$, $J = 9,65 \text{ Hz}$);
1,52 (mc, 2H, $H_{8''ax}$); 1,13-0,86 (m, 36 H, Alkyl).

Analog der angegebenen Arbeitsweise können auch die Verbindungen
5 der folgenden Beispiele hergestellt werden:

Beispiel 2

2,5-Bis-(4'-heptoxybiphenylyl-4-carbonyl)-1,3;4,6-bis-O-(4-methoxybenzyliden)-D-mannitol



Ausbeute: 20 %

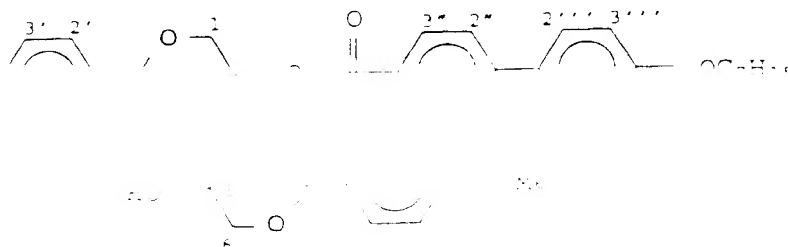
Schmelzpunkt: 235°C

25 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3): 8,09 (d, 4H, $H_{3''}$, $J = 8,14 \text{ Hz}$); 7,65
(d, 4H, $H_{2''}$, $J = 8,14 \text{ Hz}$); 7,57 (d, 4H, $H_{2'''}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$);
7,42 (d, 4H, $H_{3'''}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$); 7,00 (d, 4H, $H_{3''''}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$);
6,93 (d, 4H, $H_{2''''}$, $J = 8,64 \text{ Hz}$); 5,60 (mc, 2H, H_2); 5,49 (s, 2H,
Bz); 4,59 (dd, 2H, H_{1eq} , H_{6eq} , $^2J = 10,68 \text{ Hz}$, $^3J = 5,6 \text{ Hz}$); 4,20
30 (d, 2H, H_3 , $J = 9,15 \text{ Hz}$); 4,02 (t, 4H, CH_2O , $J = 6,62 \text{ Hz}$); 3,78
(s, 6H, MeO); 3,77 (dd = t, 2H, H_{1ax} , $J = 10,43 \text{ Hz}$);
1,82 (mc, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,54-1,26 (m, 16H, Alkyl);
0,90 (t, 6H, CH_3 , $J = 6,9 \text{ Hz}$).

35 Beispiel 3

2-(4'-Heptoxybiphenylyl-4-carbonyl)-1,3;4,6-bis-O-(4-methoxybenzyliden)-D-mannitol

40



Ausbeute: 35 %

Schmelzpunkt: 219°C

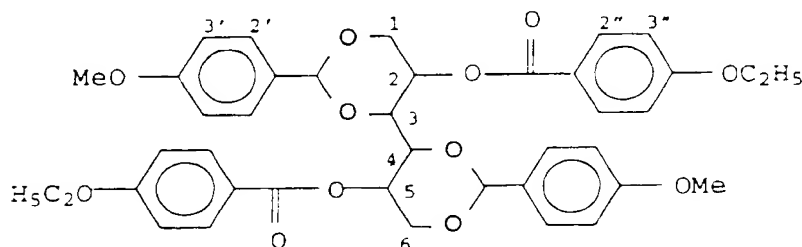
- 5 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3): 8,01 (d, 2H, $\text{H}_{3''}$, $J = 8,14 \text{ Hz}$); 7,58 (d, 2H, $\text{H}_{2''}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$), 7,55 (d, 2H, $\text{H}_{3''''}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$); 7,45 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$); 7,32 (d, 2H, $\text{H}_{2''''}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$); 6,99 (d, 2H, $\text{H}_{3''''}$, $J = 5,09 \text{ Hz}$); 6,90 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J = 9,15 \text{ Hz}$); 6,76 (d, 2H, $\text{H}_{3''''}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$); 5,61 (mc, 1H, H_2); 5,57 (s, 1H, Bz); 5,37 (s, 1H, Bz); 4,59 (dd, 1H, $\text{H}_{1\text{eq}}$, $^2J = 10,68 \text{ Hz}$, $^3J = 5,6 \text{ Hz}$); 4,43 (dd, 1H, H_3 , $J = 2,54 \text{ Hz}$, $J = 9,66 \text{ Hz}$); 4,31 (dd, 1H, $^2J = 11,23 \text{ Hz}$, $^3J = 5,09 \text{ Hz}$); 4,22 (mc, 1H, H_5); 4,01 (t, 2H, CH_2O , $J = 6,61 \text{ Hz}$); 3,87 (dd, 1H, H_4 , $J = 2,29 \text{ Hz}$, $J = 9,16 \text{ Hz}$); 3,81 (s, 3H, MeO'); 3,83-3,78 (m, 1H, $\text{H}_{1\text{ax}}$); 3,71 (s, 3H, MeO''); 3,59 (dd = t, $\text{H}_{6\text{ax}}$, $J = 10,17 \text{ Hz}$); 1,82 (mc, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 1,50-1,08 (m, 8H, Alkyl); 0,90 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,61 \text{ Hz}$).

20 Beispiel 4

2,5-Bis-4-ethoxyphenylcarbonyl-1,3;4,6-bis-O-(4-methoxybenzyliden)-D-mannitol (8)

25

30



35 Ausbeute: 16 %

Schmelzpunkt: 183°C

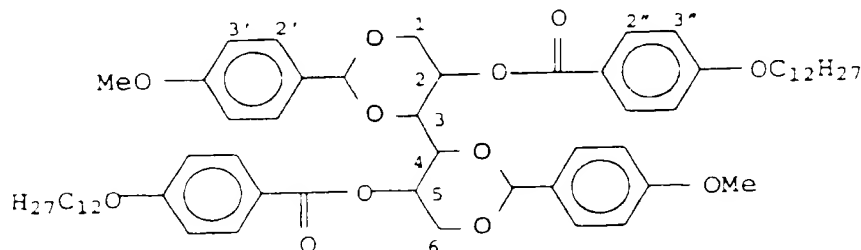
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3): 7,99 (d, 4H, $\text{H}_{3''}$, $J = 8,64 \text{ Hz}$); 7,42 (d, 4H, $\text{H}_{2'}$, $J = 8,65 \text{ Hz}$); 6,93 (d, 4H, $\text{H}_{3''}$, $J = 8,64 \text{ Hz}$); 6,84 (d, 4H, $\text{H}_{3'}$, $J = 8,64 \text{ Hz}$); 5,52 (mc, 2H, H_2 , H_5); 5,46 (s, 2H, Bz); 4,56 (dd, 2H, $\text{H}_{1\text{eq}}$, $\text{H}_{6\text{eq}}$, $^2J = 10,68 \text{ Hz}$,

Beispiel 5

2,5-Bis-(4-dodecoxyphenylcarbonyl)-1,3;4,6-bis-O-(4-methoxybenzyliden)-D-mannitol (9)

5

10



15

Ausbeute: 3 %

Schmelzpunkt: 141,5°C

20 Verdrillungsvermögen: $\beta = 34,8 \mu\text{m}^{-1}$ in ZLI 1840

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,98 (d, 4H, $\text{H}2''$, $J = 8,64 \text{ Hz}$); 7,42 (d, 4H, $\text{H}2'$, $J = 8,64 \text{ Hz}$); 6,93 (d, 4H, $\text{H}3''$, $J = 9,16 \text{ Hz}$); 6,86 (d, 4H, $\text{H}3'$, $J = 8,65 \text{ Hz}$); 5,50 (m, 2H, $\text{H}2$, $\text{H}5$); 5,46 (s, 2H, Bz); 4,56 (dd, 2H, $\text{Heq}1$, $\text{Heq}6$, $^2J = 10,68 \text{ Hz}$, $^3J = 5,6 \text{ Hz}$); 4,13 (d, 2H, $\text{H}3$, $\text{H}4$, $J = 9,15 \text{ Hz}$); 4,03 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}$, $J = 6,61 \text{ Hz}$); 3,8 (s, 6H, CH_3O); 3,72 (dd = t, 2H, $\text{Hax}1$, $\text{Hax}6$, $J = 10,17 \text{ Hz}$); 1,80 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$); 1,49-1,26 (m, 40H, Alkyl); 0,88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$, $J = 6,62$)

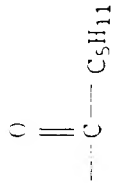
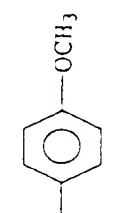
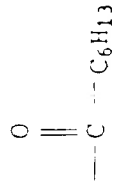
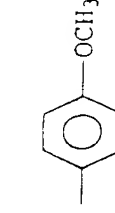
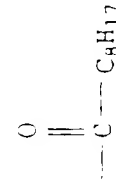
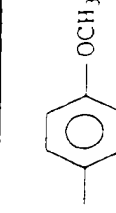
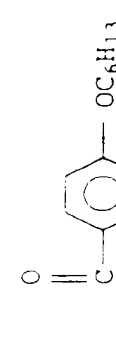
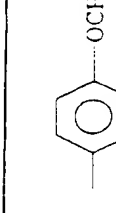

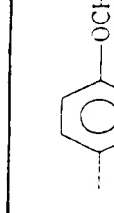
30

35

40

BS	er- hol	R ¹	R ²	Z-Y-A·(Y-M) _n = (M ¹ ·Y) _n -A ¹ ·Y-Z ¹	B
6	itol		R ¹		H
7	itol		R ¹		H
8	itol		R ¹		H
9	itol		R ¹	C ₆ H ₁₃	H
10	itol		R ¹	C ₆ H ₁₃	H

BSI	R ¹	R ²	Z-Y-A-(Y-M) _n = (M ¹ -Y) _n -A ¹ -Y-Z ¹	B
11	itol 	R ¹	C ₂ H ₅	CH ₃
12	itol 	R ¹		H
13	itol 	R ¹		H
14	itol 	R ¹		H
15	itol 	R ¹		H

BSI	R ¹	R ²	Z-Y-A-(Y-M) _n = (M ¹ -Y) _n -A ¹ -Y-Z ¹	B
16	tol 	R ¹		H
17	tol 	R ¹		H
18	tol 	R ¹		H
19	tol 	R ¹		H
20	tol 	R ¹		H

BSI	Chemical structure	R ¹	R ²	Z-Y-A-(Y-M) _n = (M ¹ -Y) _n -A ¹ -Y-Z ¹	B
21	it		R ¹		H
22	it		R ¹		H
23	itol		R ¹		H
24	itol		R ¹		H

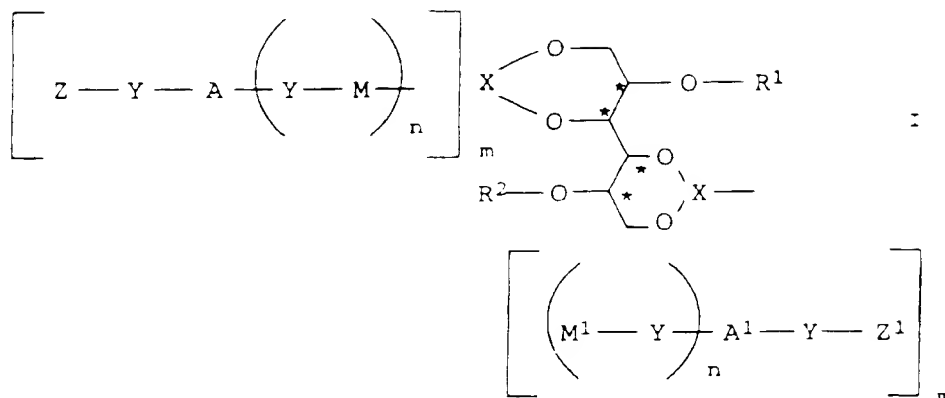
Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

5

10

15



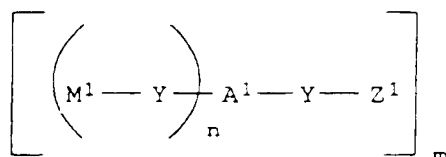
in der die Reste

20

X unabhängig voneinander Bor, CH₂ oderB Wasserstoff, C₁-bis C₈-Alkyl, Phenyl, Biphenyl oder ein Rest der Formel

25

30

A und A¹ Spacer

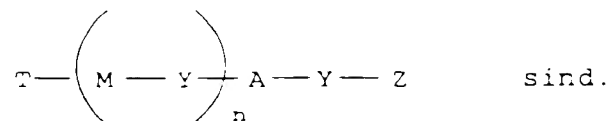
35

n 0, 1, 2 oder 3,

m = 1 oder für X = CH₂ Null,

40

M und M¹ gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte ein- oder mehrkernige aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme, die ResteZ und Z¹ polymerisierbare Gruppen oder Wasserstoff,



5

7. Verbindungen gemäß Anspruch 1 bei denen die Reste

Y eine direkte Bindung, O, COO, OCO oder OCOO sind.

10

8. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1
als chirale Dotierstoffe für elektrooptische Anzeigeelemente
oder für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur
Erzeugung farbig reflektierender Schichten oder zur Herstel-
lung von flüssigkristallin cholesterisch geordneten Pigmen-
ten.

15

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/EP 97/03044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D319/06 C09K19/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP 0 732 330 A (HOFFMANN LA ROCHE) 18 September 1996 see claim 1	1
A	DE 43 42 280 A (BASF AG) 14 June 1995 cited in the application see claim 1	1
A	WO 94 06885 A (CENTRAL RESEARCH LAB LTD ;CHAN LAWRENCE (GB); GOODBY JOHN (GB); ST) 31 March 1994 see claim 1	1
A	US 4 704 227 A (KRAUSE JOACHIM ET AL) 3 November 1987 see claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3014

Authorized officer

Gettins, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No.

PCT/EP 97/03044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732330 A	18-09-96	JP 8253469 A	01-10-96
DE 4342280 A	14-06-95	CN 1141645 A	29-01-97
		WO 9516007 A	15-06-95
		EP 0739403 A	30-10-96
WO 9406885 A	31-03-94	DE 69308213 D	27-03-97
		DE 69308213 T	28-08-97
		EP 0662114 A	12-07-95
		JP 8504754 T	21-05-96
US 4704227 A	03-11-87	DE 3405914 A	22-08-85
		EP 0154840 A	18-09-85
		JP 60226872 A	12-11-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 97/03044

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D319/06 C09K19/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	EP 0 732 330 A (HOFFMANN LA ROCHE) 18. September 1996 siehe Anspruch 1	1
A	DE 43 42 280 A (BASF AG) 14. Juni 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	1
A	WO 94 06885 A (CENTRAL RESEARCH LAB LTD ; CHAN LAWRENCE (GB); GOODBY JOHN (GB); ST) 31. März 1994 siehe Anspruch 1	1
A	US 4 704 227 A (KRAUSE JOACHIM ET AL) 3. November 1987 siehe Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden sind

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

11. September 1997

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 8118 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. +31 (0) 78 640 2042
Fax +31 (0) 78 640 2043

Bevollmächtigter Rechtsanwältin

Gettings, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: Aktenzeichen

PCT/EP 97/03044

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0732330 A	18-09-96	JP 8253469 A	01-10-96
DE 4342280 A	14-06-95	CN 1141645 A	29-01-97
		WO 9516007 A	15-06-95
		EP 0739403 A	30-10-96
WO 9406885 A	31-03-94	DE 69308213 D	27-03-97
		DE 69308213 T	28-08-97
		EP 0662114 A	12-07-95
		JP 8504754 T	21-05-96
US 4704227 A	03-11-87	DE 3405914 A	22-08-85
		EP 0154840 A	18-09-85
		JP 60226872 A	12-11-85